

21975

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :

G21G 1/00

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/49623

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

24. August 2000 (24.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00425

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 2000 (11.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 06 732.5

18. Februar 1999 (18.02.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):  
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE];  
Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLESER, Gerhard, Hans  
[DE/DE]; Am Sternfeld 2b, D-41238 Mönchengladbach  
(DE). KNÖRCHEN, Wolfgang [DE/DE]; Schützenstrasse  
10, D-52457 Aldenhoven (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM  
JÜLICH GMBH; Personal und Recht-Patente (PR-PT),  
D-52425 Jülich (DE).(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR LIBERATING OXYGEN ISOTOPES FROM OXYGEN-CONTAINING SOLIDS

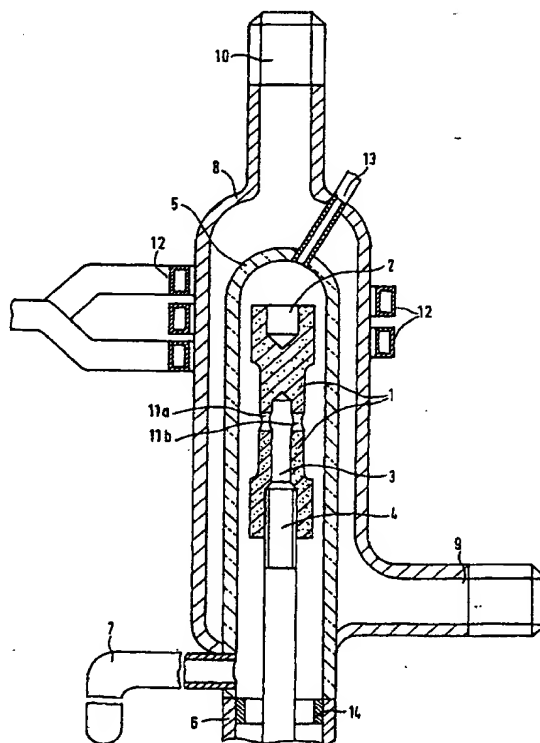
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR FREISETZUNG VON SAUERSTOFFISOTOPEN AUS SAUER-  
STOFFHALTIGEN FESTSTOFFEN

(57) Abstract

The invention relates to a method and a device for liberating oxygen isotopes from oxygen-containing solids. Said oxygen-containing solids are brought into contact with graphite and are heated by means of induction. CO and/or CO<sub>2</sub> are resulting therefrom. According to the invention, the solid is heated in the presence of the graphite by inductively heating said graphite which is simultaneously used as a cuvet (1) in order to receive the sample. Sample decomposition and reaction to form the isotope test gas (CO) are thus produced. CO can be converted into CO<sub>2</sub> if required.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Freisetzung von Sauerstoffisotopen aus sauerstoffhaltigen Feststoffen, wobei die Sauerstoff enthaltenden Feststoffe erfindungsgemäß mit Graphit in Kontakt gebracht und mittels Induktion erhitzt werden, wodurch CO und/oder CO<sub>2</sub> entsteht. Erfindungsgemäß entstehen Probenaufschluß und Reaktion zum Isotopenmeßgas (CO) dadurch, daß der Feststoff in Gegenwart von Graphit, der gleichzeitig als Küvette (1) zur Probenaufnahme dient, aufgeheizt wird indem eine induktive Aufheizung des Graphits erfolgt. Bei Bedarf kann CO auch in CO<sub>2</sub> überführt werden.



# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## B e s c h r e i b u n g

Verfahren und Vorrichtung zur Freisetzung von Sauerstoffisotopen aus sauerstoffhaltigen Feststoffen

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Freisetzung von Sauerstoffisotopen aus sauerstoffhaltigen Feststoffen, insbesondere aus biogenen und abiogenen silikatischen Substanzen beziehungsweise Feststoffen sowie eine für die Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung.

In der Paläoklimatologie und der Paläothermometrie besteht Interesse an der Feststellung der in Feststoffproben vorhandenen Verhältnisse der Sauerstoffisotope  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ .

Aus dem Werk „Stable Isotope Geochemistry“ von J. Hoefs 4<sup>th</sup> Completely Revised, Updated and Enlarged Edition; Springer Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hong Kong 1997, sind verschiedene Methoden zur Freisetzung von Sauerstoff aus Proben bekannt. So werden nach dem Stand der Technik zu untersuchende silikatische Proben von Feststoffen durch Laserbestrahlung verdampft, wobei Sauerstoff freigesetzt und der Analyse zugänglich gemacht wird. Der Sauerstoff kann und wird vielfach direkt massenspektroskopisch auf seine Isotope untersucht. Alternativ kann der Sauerstoff in einer weiteren Reaktion mit Kohlenstoff in CO oder CO<sub>2</sub> überführt werden. Die Ermittlung des Isotopenverhältnisses erfolgt dann durch massenspektroskopische Untersuchung

des durch Reaktion mit Graphit entstandenen CO oder CO<sub>2</sub>.

Ein weiteres, bei Silikaten und Oxiden häufig zum Einsatz kommendes Verfahren, basiert auf der Fluorinierung der Substanzen, deren Sauerstoffisotope analysiert werden sollen. Dabei wird der Sauerstoff mittels F<sub>2</sub> oder BrF<sub>3</sub> in Nickelzylindern bei 500-600 °C freigesetzt. Der Sauerstoff wird danach im allgemeinen an heißem Graphit in CO<sub>2</sub> überführt und anschließend der massenspektroskopischen Messung zugeführt. Vielfach erfordern die zu untersuchenden Proben eine Vorreinigung, weil die Analyse störende Fremdmoleküle oder Gruppen in die Probe eingelagert sind. So enthalten z.B. biogene Silikate, wie Schalen von Diatomeen, vielfach Wasser oder OH-Gruppen, die eine analytische Sauerstoffisotopenbestimmung stark erschweren. Soll daher eine Analyse betreffend der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffes vorgenommen werden, so muß die Probe zunächst vielfach in vorgeschalteten Reinigungsschritten von Fremdstoffen beziehungsweise Molekülen befreit werden, welche das Analysenergebnis verfälschen können. Eine Methode zur Freisetzung von Sauerstoff aus den zu untersuchenden Proben ist die Laserverdampfung partieller Bereiche von Festkörpern. Bei dieser Methode ist eine, wenn auch geringe Fraktionierung, das heißt eine Verschiebung des Sauerstoffisotopenverhältnisses der zu analysierenden Probe des Festkörpers, nicht zu vermeiden, die durch die etwas anderen Bedingungen in den Randbereichen des Verdampfungsvorgangs begründet sind. Die Erhitzung der Feststoffprobe durch Laser hat darüber hinaus im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit beziehungsweise die Repräsentativität des Ergebnisses von größeren Proben erhebliche Nachteile, denn mit dem Laserstrahl werden

lediglich punktuelle Bereiche der gesamten Feststoffprobe erhitzt und damit der Isotopenanalyse zugänglich gemacht. Bei Inhomogenitäten einer Probe ist somit das Ergebnis der zugehörigen Messung des Verhältnisses der Sauerstoffisotope nicht unbedingt repräsentativ für die gesamte Probe. Um repräsentative Ergebnisse zu erlangen sind daher mehrere Messungen notwendig, deren Ergebnisse gemittelt werden müssen.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, mit denen Feststoffproben, vor allem biogene Silikate bzw. biogenes Siliziumdioxid, in einem Arbeitsgang ohne Vorbehandlung, etwa zur Freisetzung an der Probe anhaftender  $H_2O$ -Moleküle oder OH-Gruppen, analysiert werden können, auch ohne Mittelwertbildung der Ergebnisse vornehmen zu müssen.

Ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 1 wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nunmehr möglich, Ergebnisse für die Verhältnisse der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffes in Feststoffproben von so problematischem Material, wie biogene Silikate, in einem experimentellen, sequentiell aufgebauten Arbeitsschritt zusammenzufassen. Für die Probenvorpräparation ist damit kein gesonderter experimenteller Schritt mehr notwendig. Damit ist eine erhebliche Reduzierung des Arbeits- und Zeitaufwandes möglich. Weiterhin ermög-

licht das erfindungsgemäße Verfahren die Analyse des Sauerstoffisotopenverhältnisses von Proben, ohne daß sich Inhomogenitäten der Probe auf die Qualität des Meßergebnisses im Hinblick auf die Gesamtprobe aus-  
wirken. Neben Mengen, die massenspektroskopisch problemlos meßbar sind, kann zum Beispiel für Silikate die Probenmenge im Flowmode (Fließmodus) auf 50 µg SiO<sub>2</sub> reduziert werden. Möglich sind aber auch geringere Ein-  
waagen, wie 25 µg SiO<sub>2</sub>, die mit chemischen Methoden des Aufschlusses so gut wie nicht handhabbar sind. Bei sehr heterogenen Proben werden jedoch größere Proben von wenigstens 100 µg SiO<sub>2</sub> oder mehr bevorzugt, um einen verläßlichen Mittelwert zu erlangen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Zeichnung zeigt eine Darstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung in schematischer Form.

Es zeigt:

Fig.1: Eine erfindungsgemäße Vorrichtung.

Die in Figur 1 dargestellte erfindungsgemäße Vorrichtung beinhaltet eine Graphitküvette 1, welche längsförmig ausgebildet ist, wobei sich am oberen Ende eine Aushöhlung 2 zur Aufnahme eines Feststoffes befindet, und am entgegengesetzten Ende eine Bohrung 3 vorhanden ist, welche einen Stab 4 aufnehmen kann, mit dem die Graphitküvette 1 in ein Gehäuse 5 eingebracht werden

kann, welches aus Quarzglas besteht. Das Gehäuse 5 ist über ein Verbindungsteil 6 vakuumdicht an eine Pumpe anschließbar, welche in der Figur 1 nicht dargestellt ist. Für spezielle Untersuchungen ist eine Kühlfalle 7 integriert, in der etwa thermisch aus der Probe ausgetriebenes Wasser aufgefangen werden kann. Das Gehäuse 5, welches die Graphitküvette 1 beinhaltet, ist von einem Kühlmantel 8 umschlossen, welcher einen Kühlmittelingang 9 und einen Kühlmittelausgang 10 aufweist. Die Graphitküvette 1 besitzt Bohrungen 11a, b, welche bezüglich der Längsachse der Graphitküvette 1 radial verlaufen und eine Verbindung zwischen der Bohrung 3 und der Umgebung der Graphitküvette 1 herstellen. Das Gehäuse 5 ist in der Höhe der Aushöhlung 2 der Graphitküvette 1 von einer Induktionsspule 12 umgeben, welche mit einem Mittelfrequenz-Generator (MF-Generator) in Verbindung steht. In den Kühlmantel 8 sind an der Außenseite im Winkel von 180° zwei Heliumleitungen 13 integriert, durch die das Trägergas Helium in das Gehäuse 5 einströmen kann, welches als Trägermaterial für CO oder CO<sub>2</sub> dient, das einem Massenspektrometer zugeführt wird. Im Verbindungsteil 6 befindet sich ein Palladiumring 14.

Bei Betrieb der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird die Graphitküvette 1 mit der Feststoffprobe, die bei diesem Beispiel ein Silikat ist, zunächst mit dem Stab 4 in das Gehäuse 5 manuell oder automatisch eingebracht. An einem Adapter, welcher an das Verbindungsteil 6 angeschlossen ist, wird die Pumpe zugeschaltet. Das Gehäuse 5 besteht bevorzugt aus Quarzglas, da dieses für die experimentellen Bedingungen inert ist und kein Aus-

tausch bei den hohen Temperaturen der Sauerstoffatome des Quarzglases mit dem im Experiment entstehenden Sauerstoff stattfindet. Der Kühlmantel 8 wird über den Kühlmittleingang 9 von Wasser durchströmt, welches durch den Kühlmittelausgang 10 abgeführt wird. Die Wasserkühlung liegt im Beipass des MF-Generatorkühlkreislaufts, durch den über einen weiteren Beipass auch die Induktionsspule gekühlt wird. Die Induktionsspule wird über den MF-Generator eingeschaltet, so daß sich die Graphitküvette 1 induktiv erhitzt. Die Aufheizzeit ist frei wählbar und stufenlos bis 2200°C regelbar. Die Aufheizung kann jedoch, wenn erforderlich, in Stufen erfolgen. Die gewünschten Temperaturen lassen sich entweder manuell oder über eine im Netzteil integrierte Schnittstelle programmierbar einstellen. Erfindungsgemäß kann die Silikatprobe ohne vorherige Aufreinigung, das heißt zum Beispiel durch Desorption von Wasser oder OH<sup>-</sup>-Gruppen in der Graphitküvette 1 der Induktionsheizung ausgesetzt werden. Hierbei erhitzt sich die Graphitküvette 1, was zu einer gleichzeitigen Aufheizung der Silikatprobe führt. Die Temperatur kann nun langsam gesteigert werden, wobei die Aufheizung manuell oder programmierbar erfolgen kann. Bei einer Temperatur von ca. 100-120 °C kann Wasser desorbiert werden, welches durch die Pumpe abgesaugt wird. Durch weitere Temperatursteigerung können weitere Verunreinigungen fraktioniert abdampfen. So werden bei einer Temperatur von ca. 1000°C alle eingelagerten OH<sup>-</sup>-Gruppen abgetrennt. Weiterhin können stickstoffhaltige Verbindungen ausgetrieben werden, welche die spätere Analyse aufgrund des Molekulargewichtes von N<sub>2</sub> quantitativ beeinträchtigen und verfälschen können. Bei Temperaturen von ca. 1300-1400°C sind die Verunreinigungen quantitativ abgetrennt



und eine weitere Steigerung der Temperatur führt sukzessive dazu, daß Silikat Sauerstoff abspaltet, welcher mit dem Graphit der Graphitküvette 1 zu CO reagiert. Die Aufheizung kann problemlos bis zu einer Temperatur von 2200 °C durchgeführt werden. Bei diesen experimentellen Bedingungen liegt ein Bouduard-Gleichgewicht zwischen CO und CO<sub>2</sub> vor, welches ganz auf der Seite des CO liegt. Das Vorliegen von CO hat gegenüber CO<sub>2</sub> den Vorteil, daß das CO, als zu analysierender Stoff, zu einer doppelt so hohen Empfindlichkeit bezüglich der Massenspektrometrie führt als CO<sub>2</sub>. Weiterhin ist das Experiment mit CO kürzer, so daß Arbeitszeit gespart wird. Daher wird bevorzugt eine induktive Erhitzung auf hohe Temperaturen vorgenommen, bei denen das Bouduard-Gleichgewicht auf der Seite des CO liegt. Alternativ kann das durch die Reaktion des Sauerstoffes mit dem Graphit entstehende CO auch durch Temperaturabsenkung in der Graphitküvette 1 aufgrund des Bouduard-Gleichgewichtes in CO<sub>2</sub> überführt werden. Liegt das Gleichgewicht auf der Seite des CO<sub>2</sub>, so kann dieses in der Kühlfalle 7 auskondensiert werden. Im allgemeinen, vor allem im Routinebetrieb, wird das CO<sub>2</sub> jedoch im Helium-Trägergasstrom, welcher durch die Heliumleitung 13 eingeführt wird, zum Massenspektrometer transportiert. Aufgrund der verschiedenen Atomgewichte der beiden Sauerstoffisotope kann das entstehende CO ein Molekulargewicht von 28 oder 30 und das damit im Gleichgewicht stehende CO<sub>2</sub> ein Molekulargewicht von 44 oder 46 haben. Daher kann es auch vorteilhaft sein, bei einer Temperatur zu arbeiten, bei der das Bouduard-Gleichgewicht auf der Seite des CO<sub>2</sub> liegt, da dessen Molekulargewicht nicht mit dem von N<sub>2</sub> zu Überlagerungen

in den entsprechenden Faraday Auffängern bei massenspektroskopischen Messungen führen kann.

Das Verfahren ist bei allen Sauerstoff enthaltenden Feststoffen anwendbar, unabhängig davon, ob sie in Pulverform, amorpher Masse, als Kristall oder sonstiger fester Form vorliegen.

Die Möglichkeit der kontinuierlichen Aufheizung von Probenmaterial gestattet die Vorreinigung der Substanzen von unerwünschten Fremdstoffen bzw. Molekülen durch fraktionierte Desorption oder Abspaltung. Hierbei wird eine Verfälschung des Ausgangsverhältnisses der Sauerstoffisotope weitgehend verhindert, da im Gegensatz zur chemischen Aufarbeitung kein Austausch der Sauerstoffatome der Feststoffprobe mit Sauerstoffatomen von Reagenzien stattfindet.

Bei Gemischen, die unterschiedliche Zersetzungstemperaturen bzw. Schmelz- oder Verdampfungstemperaturen besitzen, kann eine sequentielle Sauerstoffisotopenbestimmung der unterschiedlichen Komponenten des Gemisches durchgeführt werden.

In einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die zu analysierende bzw. freizusetzende Probe an zu untersuchendem Feststoff mit Graphitpulver vermischt und dieses Gemisch induktiv erhitzt. Das Gemisch kann gegebenenfalls festgepreßt werden.

Die in der erfindungsgemäßen Vorrichtung eingesetzte Graphitküvette 1 kann Bohrungen 11a,b besitzen, welche eine Verbindung zwischen der Bohrung 3 zur Aufnahme des Stabes 4 zum Einbringen der Graphitküvette 1 in das Gehäuse 5 und dem Innenraum des Gehäuses 5 herstellen. Dies ist dann von Vorteil, wenn sich in der Bohrung 3

Verunreinigungspartikel abgesetzt haben, welche die Analyse stören können. Die Bohrungen 11a,b begünstigen eine Ablösung von Fremdpartikeln, weil diese einen leichteren Ausgang aus der Bohrung 3 finden.

5 Grundsätzlich kann die Graphitküvette 1 auch jede andere Geometrie besitzen, so daß die Ausbildung der Graphitküvette 1 nicht auf die in Figur 1 dargestellte Ausgestaltung beschränkt ist. Ein kreisrunder Querschnitt ist jedoch für die induktive Einkopplung, die  
10 Küvettenmanipulation und die Küvettenherstellung am günstigsten.

Der Graphit soll für die analytischen Zwecke hochrein sein, so daß keine Verfälschung der Analysenergebnisse durch Verunreinigungen stattfinden kann. Bevorzugt ist  
15 die Verwendung von Spektralgraphit, der Zusatzbestandteile lediglich in einer Konzentration von unter 20 ppm mit Si <2ppm, Ca <1ppm, B <1ppm, Fe <0,5ppm, Ti <0,5ppm aufweist. Je nach den nachgeschalteten Analysenverfahren, welche nicht auf Massenspektrometrie beschränkt  
20 sind, kann die geforderte Reinheit jedoch auch nach unteren Werten abweichen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können größere Feststoffmengen von beispielsweise 500 µg in einem Experiment aufgeschlossen und analysiert werden. Somit  
25 wird das Ergebnis repräsentativer und unterliegt keinen Fehlern, die aus der Heterogenität der Probe resultieren, da bei der Messung die gesamte Probe verwertet wird. Es können daher zeitaufwendige Wiederholungsmessungen gespart werden.

30

Ausführungsbeispiel:

Der Aufschluß von Silikaten oder opalem Silizium, wie es in den Schalen von bestimmten Organismen, wie Diatomeen, abgelegt wird, ist von besonderem Interesse. Das darin enthaltene Isotopenverhältnis des Sauerstoffes gestattet Hinweise auf die Umgebungstemperatur zur Zeit der Bildung dieser Siliziumverbindungen zu ziehen. Dabei ist allerdings eine Vorbehandlung des Materials zur Entfernung von angelagerten Wassermolekülen und eingeschlossenen OH-Gruppen notwendig.

In dem beispielhaft dargestellten Verfahren wird die Vorbehandlung in einem Arbeitsgang mit der Freisetzung des Sauerstoffes und dessen Umwandlung in CO oder CO<sub>2</sub> durchgeführt. Das zu untersuchende Material wird in die Graphitküvette eingebracht und in das Gehäuse 5, das als Hochtemperaturzelle fungiert, eingesetzt. Nach Evakuierung dieser Hochtemperaturzelle auf  $p \approx 10^{-6}$  bar, erfolgt die langsame induktive Aufheizung der Graphitküvette 1. Dabei wird zunächst das adsorbierte Wasser desorbiert und abgepumpt ( $T \leq 120^\circ\text{C}$ ). Mit steigenden Temperaturen werden die eingelagerten OH-Gruppen entfernt. Nach Beendigung dieses Vorgangs erfolgt die Aufheizung des Materials auf 2000 bis 2200°C, wodurch sich das SiO<sub>2</sub> zersetzt und der Sauerstoff mit dem Graphit der Graphitküvette 1 zu CO<sub>2</sub> und oder CO reagiert. Aufgrund des Boudouard-Gleichgewichts liegt bei Temperaturen um 2000°C praktisch nur CO im Gasraum vor. Dieses kann nach Heizungsende online mittels Helium als Trägergas in den Analysator eines Isotopen-Massenspektrometers überführt werden.

Alternativ kann statt CO auch CO<sub>2</sub> massenspektrometrisch analysiert werden. Dazu wird nach Ende der Auf-

schlußzeit die Graphitküvette 1 langsam abgekühlt, wodurch sich das Bouduard-Gleichgewicht sukzessive auf die Seite des  $\text{CO}_2$  verschiebt. Nach Beendigung des Abkühlvorgangs kann  $\text{CO}_2$  analog zu  $\text{CO}$  mit Hilfe von Helium als Trägergas online zur Bestimmung des Sauerstoffisotopenverhältnisses gemessen werden (Flowmode).

Um eine Vorstellung über das Sauerstoffisotopenverhältnis der angelagerten Wassermoleküle zu erhalten, kann das desorbierte Wasser auch in Kühlfinger 7 einkondensiert werden. Dies kann nach Beendigung des eigentlichen Experiments, oder im Fall von Wasser, direkt nach Verdampfen aus dem Kühlfinger 7 heraus bei gelbglühender Graphitküvette 1 (ca.  $1100^\circ\text{C}$ ) in  $\text{CO}$  und  $\text{H}$  umgesetzt werden. Der Wasserstoff wird in dem Palladiumring 14 gelöst, bzw. von diesem aufgenommen und das  $\text{CO}$  kann anschließend online massenspektroskopisch auf seine Sauerstoffisotope hin analysiert werden.  $\text{OH}$ -Gruppen lassen sich ebenfalls an heißem Graphit spalten, wobei  $\text{CO}$  und Wasserstoff entsteht. Das Vorgehen ist analog dem Prozeß zu Wasser. Die Hochtemperaturzelle ist so konzipiert, daß über einen speziellen Probenteller automatisch eine größere Anzahl von Proben abgearbeitet werden kann. Massenspektrometer und Hochtemperaturzelleneinheit sind so zusammenfaßbar, daß on-line im Flow-Mode gemessen werden kann.

# P a t e n t a n s p r ü c h e

---

1. Verfahren zur Freisetzung von Sauerstoffisotopen aus sauerstoffhaltigen Feststoffen, bei dem der Feststoff erhitzt wird,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß die sauerstoffenthaltenden Feststoffe mit Graphit in Kontakt gebracht und mittels Induktion aufgeheizt werden, wobei CO und/oder CO<sub>2</sub> entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Aufheizung des Feststoffes im Vakuum erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
daß das bei der Aufheizung des Feststoffes entstehende CO oder CO<sub>2</sub> isoliert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
daß das CO oder CO<sub>2</sub> einem Analysenverfahren zugeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
daß das Analysenverfahren ein massenspektroskopisches Verfahren ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
daß der Feststoff ein Silikat ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß eine Aufheizung auf 1600 bis 2200 °C vorgenom-  
men wird.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Aufheizung sequentiell unter Austreibung  
von Verunreinigungen wie Wasser durchgeführt wird.

10

9. Vorrichtung zur Freisetzung von Sauerstoffisotopen  
aus Sauerstoff enthaltenden Feststoffen,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie eine Graphitküvette (1) und eine Indukti-  
onsquelle umfaßt.

15

10. Vorrichtung nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sich die Graphitküvette (1) in einem vakuum-  
dichten Gehäuse (5) aus Quarzglas befindet, an wel-  
chem eine Pumpe angeschlossen ist.

20

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie Mittel (7) zum Auffangen von durch die In-  
duktion entstandenem gasförmigem CO oder CO<sub>2</sub> be-  
sitzt.

25

12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Gehäuse (5) aus Quarzglas mit Mitteln zum  
Kühlen (8) versehen ist.

30

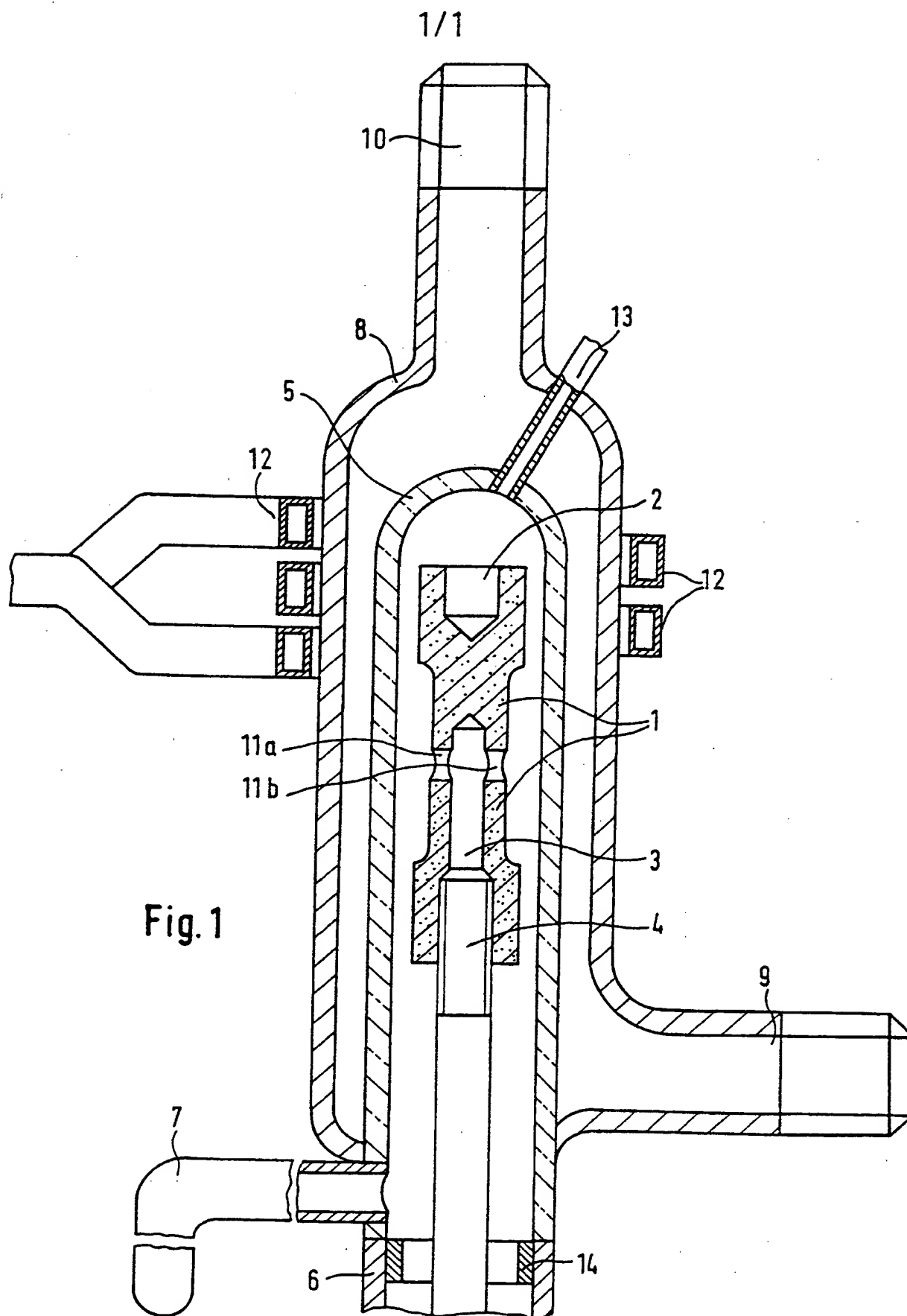
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, da-  
durch gekennzeichnet,  
daß das Gehäuse (5) aus Quarzglas bodenseitig zu

35

öffnen ist, damit der Feststoff mit der Graphitküvette gewechselt werden kann.

- 5 14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Graphitküvette (1) längsförmig ausgebildet  
ist, wobei sich am oberen Ende eine Aushöhlung (2)  
10 für die Aufnahme des Feststoffes befindet und am  
entgegengesetzten Ende eine axiale Bohrung (3) vor-  
handen ist, welche einen Stab aufnehmen kann, mit  
dem die Graphitküvette in das Gehäuse (5) einge-  
führt werden kann.
- 15 15. Küvette,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie aus Graphit besteht.
- 20 16. Küvette nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie längsförmig ausgebildet ist, wobei sich am  
oberen Ende eine Aushöhlung (2) für die Aufnahme  
des Feststoffes befindet und am entgegengesetzten  
25 Ende eine axiale Bohrung (3) vorhanden ist, welche  
einen Stab aufnehmen kann, mit dem die Küvette (1)  
in das Gehäuse (5) eingeführt werden kann.
- 30 17. Küvette nach Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie Bohrungen (11a,b) besitzt, welche in radia-  
ler Richtung von der Bohrung (3) ausgehen.





**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

H- 1.1657 Pu

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. August 2000 (24.08.2000)

PCT

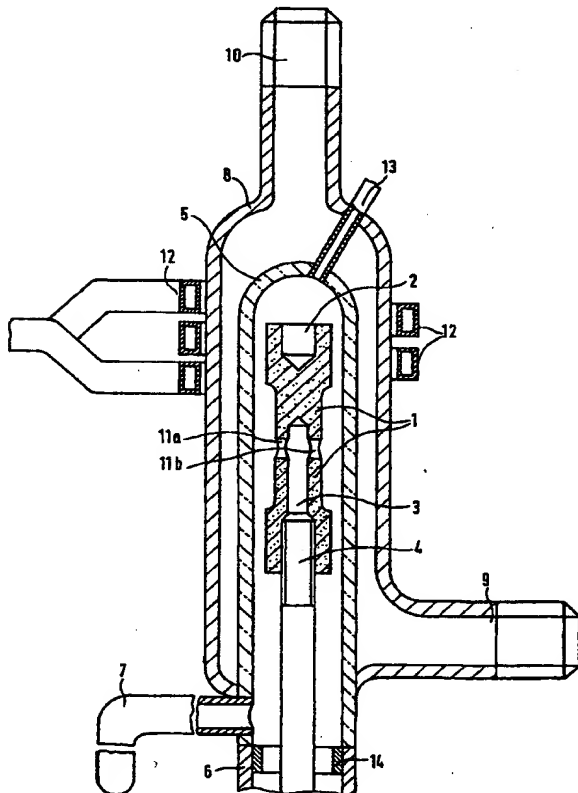
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/49623 A3**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 59/44, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH  
G01N 1/28 [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00425 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 2000 (11.02.2000) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLESER, Gerhard, Hans [DE/DE]; Am Sternfeld 2b, D-41238 Mönchengladbach (DE). KNÖRCHEN, Wolfgang [DE/DE]; Schützenstrasse 10, D-52457 Aldenhoven (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht-Patente (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 06 732.5 18. Februar 1999 (18.02.1999) DE (81) Bestimmungsstaat (national): US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR LIBERATING OXYGEN ISOTOPES FROM OXYGEN-CONTAINING SOLIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR FREISETZUNG VON SAUERSTOFFISOTOPEN AUS SAUERSTOFFHALTIGEN FESTSTOFFEN



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for liberating oxygen isotopes from oxygen-containing solids. Said oxygen-containing solids are brought into contact with graphite and are heated by means of induction. CO and/or CO<sub>2</sub> are resulting therefrom. According to the invention, the solid is heated in the presence of the graphite by inductively heating said graphite which is simultaneously used as a cuvet (1) in order to receive the sample. Sample decomposition and reaction to form the isotope test gas (CO) are thus produced. CO can be converted into CO<sub>2</sub> if required.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Freisetzung von Sauerstoffisotopen aus sauerstoffhaltigen Feststoffen, wobei die Sauerstoff enthaltenden Feststoffe erfindungsgemäß mit Graphit in Kontakt gebracht und mittels Induktion erhitzt werden, wodurch CO und/oder CO<sub>2</sub> entsteht. Erfindungsgemäß entstehen Probenaufschluß und Reaktion zum Isotopenmeßgas (CO) dadurch, daß der Feststoff in Gegenwart von Graphit, der gleichzeitig als Küvette (1) zur Probenaufnahme dient, aufgeheizt wird, indem eine induktive Aufheizung des Graphits erfolgt. Bei Bedarf kann CO auch in CO<sub>2</sub> überführt werden.

WO 00/49623 A3



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts:** 28. Dezember 2000

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
**PCT/DE 00/00425**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**IPC 7 B01D59/44 G01N1/28**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 7 B01D G01N**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**EPO-Internal, WPI Data, PAJ**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 734 363 A (PERNOD RICARD) 22 November 1996 (1996-11-22) the whole document	1,3-5,15
X	GB 2 184 235 A (DORYOKURO KAKUNENRYO) 17 June 1987 (1987-06-17) claims	15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**22 August 2000**

Date of mailing of the international search report

**29/08/2000**

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

**Brothier, J-A**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/DE 00/00425

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2734363	A	22-11-1996	NONE	
GB 2184235	A	17-06-1987	JP 1897925 C	23-01-1995
			JP 6008813 B	02-02-1994
			JP 62133352 A	16-06-1987
			DE 3641668 A	27-08-1987
			FR 2591343 A	12-06-1987